

## ⑫ 特許公報 (B2)

昭62-60471

⑬ Int.CI.<sup>4</sup>

C 25 B 5/00  
B 01 J 19/12  
21/06  
C 25 B 1/04

識別記号

厅内整理番号

⑭⑮公告 昭和62年(1987)12月16日

6686-4K  
6639-4G  
8618-4G  
6686-4K

発明の数 1 (全3頁)

⑯ 発明の名称 水素製造法

⑰ 特願 昭61-40090

⑯ 公開 昭62-199788

⑰ 出願 昭61(1986)2月25日

⑯ 昭62(1987)9月3日

⑰ 発明者 岸田 博史 名古屋市名東区猪高町大字猪子石字母廻間34番地の140  
猪子石住宅4棟301号

⑰ 発明者 萩輪 晋 名古屋市緑区鳴海町薬師山151番地

⑰ 発明者 早川 浄 岐阜市安良田町2丁目10番地

⑰ 発明者 田澤 真人 名古屋市北区元志賀町2丁目48番地

⑰ 発明者 山北 尋巳 尾張旭市平子町西261番地

⑰ 出願人 工業技術院長

⑰ 指定代理人 工業技術院 名古屋工業技術試験所長

審査官 中嶋 清

出願人において、実施許諾の用意がある。

1

2

## ⑯ 特許請求の範囲

1 二酸化チタンの粉末とケイ素の粉末を混合し、エチルアルコールを含有する水溶液中に分散させて光を照射することを特徴とする水素製造法。

## 発明の詳細な説明

## (a) 産業上の利用分野

本発明はエネルギー利用技術に関するものであり、詳しく言えば、光エネルギーを利用してエチルアルコールの水溶液から高エネルギーでクリーンな燃料である水素を製造する方法に関するものである。

## (b) 従来の技術

昭和48年の石油ショック以来、石油代替エネルギーの開発が進められ、バイオマスの発酵によるアルコールの製造や、クリーンな高エネルギー燃料である水素の製造に力が入れられている。例えば、ブラジルではイモ類のマジョカなどを栽培し発酵してアルコールを製造し、ガソリンにアルコールを混ぜたガソホールを既に実用化して自動車を走らせている。しかし、バイオマスを発酵させてアルコールを製造する場合、純粋なアルコール

が得られないので蒸留を行わなければならないが、蒸留には多量のエネルギーが必要とされる。

一方、水素は燃焼生成物が水だけであるため、化石燃料のように大気汚染を引き起こさず、電力と同じようにクリーンである。また、水素は200~

300°Cの低温から2000°Cの高温まで自由な温度が得られ、アンモニア合成の原料でもあり、燃料電池やロケットの燃料にも使われる。最近では、水素を還元剤とする直接製鉄や水素自動車、水素貯

藏合金を用いたヒートポンプなどの研究が進められている。したがつて、もし、アルコール水溶液から簡単に水素を発生できれば、蒸留などの必要

がなく、高エネルギーで無公害な水素を燃料として直接手に入れることができる。最近、アルコ

ルの水溶液に半導体粉末を分散させて光を照射すると水素が発生することが発見され、現在、この触媒の研究が進められている。しかし、これまで

の研究では水素を発生させるために二酸化チタンに高価な白金やパラジウムなどの貴金属を担持さ

せたり、ケイ素の表面を白金及びポリピロールなどで修飾したような触媒を用いなければならなかつた（例えば、T.Sakata、T.Kawai、Chem.

Phys. Letters. 80, 341 (1981)、Y. Taniguchi, H. Yoneyama, H. Tamura, Chemistry Letters, 1983, 269。また、硫化カドミウムを用いた媒は毒性が強く、そのうえ光溶解などの劣化を起こし、使いものにならなかつた（例えば、T.5 Sakata、エネルギー・資源、4320 (1983)）。しかも、二酸化チタンを用いた場合には、そのバンドギャップが大きいため波長の短い光でなければ反応が起こらず、太陽光のように長波長光が多くエネルギーの低い光ではエネルギーの利用効率が悪いという欠点があつた。

#### (c) 発明の目的

本発明は上記の点に鑑み、毒性の心配がなく、太陽光のようなエネルギーの低い光を用いても安定的に、しかも、経済的にエチルアルコール水溶液から水素を発生させることを目的とするものである。

#### (d) 発明の構成

本発明者らは上記の目的を達成するため、鋭意研究を行つた結果、二酸化チタンの粉末とケイ素の粉末を混合し、エチルアルコールの水溶液に分散させて光を照射すれば水素が発生するということを見出した。本発明に使用される二酸化チタンとケイ素は市販の試薬をそのまま用いても良いが、真空中や水素気流中で加熱したりして部分的に還元して用いる方が性能が良い。また、二酸化チタンはアナターゼよりもルチルの構造のものが好ましい。二酸化チタンとケイ素の粉末はエチルアルコールの水溶液に別々に加えても良いが、乳鉢で良くすり合わせて密着させてから加えた方が性能が良い。また、二酸化チタンの粉末の表面に部分的にケイ素を化学蒸着や物理蒸着、スパッタリングなどでコーティングしたり、その反対に、ケイ素の粉末の表面に部分的に二酸化チタンをコーティングして用いても良い。粉末の粒子の大きさは、溶液に良く分散させるためにも、光や溶液との反応を容易に行わせるためにも小さい方が良い。この反応を行わせるための容器は、エチルアルコールや水と反応せず、透明で光を通すものであれば、ガラス、石英、プラスチックスなど、材質は何でも良い。二酸化チタン及びケイ素の粉末は攪拌棒や攪拌子によつて攪拌して溶液に分散して光を照射しても良いし、容器の底面に広げて下から光を照射しても良い。あるいは、容器の光の

照射面の内側にハケなどで塗つて使用しても良い。本発明に用いられる二酸化チタンとケイ素の割合は重量比で0.1～10が好ましい。また、本発明に用いられる光源としては、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、白熱灯、太陽などが挙げられ、長波長光が多くエネルギーの低い太陽光でも充分、水素を発生できる。光を照射する際は、溶液をチツ素や不活性ガスで暴氣して溶存空気を除いてから行なうことが望ましい。本発明に10 使用される溶液はエチルアルコールを含んだ水溶液であり、エチルアルコールと水を含んでいれば良く、アルコールをしぶる前の発酵液でも良い。エチルアルコール単独あるいは水単独では、エネルギーの低い太陽光のような光を照射してもほとんど水素が発生しない。従来の方法では水素がメタンや二酸化炭素、一酸化炭素との混合物で得られていたが、本発明による方法では高い純度の水素が得られるという特長を持つ。なお、溶液の方ではギ酸が生成する。

#### (e) 発明の実施例

以下、本発明の代表的な実施例を示す。

##### 実施例 1

エチルアルコール200mlと水200mlを400mlの石英容器に入れ、アルゴンガスで充分暴氣した。二酸化チタン（ルチル）の粉末とp型ケイ素の粉末を混ぜて真空中で加熱して還元した後、その1gを先の石英容器に加えた。そして、攪拌しながら100Wの高圧水銀灯の約1mW/cm<sup>2</sup>の強度の光を照射し、発生してきた気体をガスクロマトグラフ30 を用いて分析した。その結果、1時間当たり4μmolの水素の発生が見られた。

##### 実施例 2

エチルアルコール50mlと水50mlを100mlのパイレックス製のフラスコに入れ、チツ素ガスで充分35 暴氣した。二酸化チタン（ルチル）の粉末を真空中で加熱して還元した後、0.5gを乳鉢に入れ、p型ケイ素の粉末0.05gとn型ケイ素の粉末0.05gを加えてよくすりつぶし、混合して先のフラスコに加えた。そして、攪拌しながら、100Wの高40 圧水銀灯の約0.1mW/cm<sup>2</sup>の光を照射し、発生した気体をガスクロマトグラフを用いて分析した。その結果、1時間当たり、5μmolの水素の発生が見られた。

##### 実施例 3

二酸化チタン（ルチル）の粉末を真空中で加熱して還元した後、0.2gを乳鉢に入れ、ケイ素粉末0.4gを加えてよくすりつぶし、混合して実施例2と同様にしてフラスコに加え、光を照射した。その結果、1時間当たり $4 \mu\text{mol}$ の水素の発生が見られた。

#### 実施例 4

二酸化チタン（ルチル）を粉末を真空中で加熱して還元した後、0.3gを乳鉢に入れ、ケイ素粉末0.3gを加えてよくすりつぶし、混合して実施例2と同様にしてフラスコに加え、光を照射した。その結果、1時間当たり $7 \mu\text{mol}$ の水素の発生が見られた。発生の水素の純度は95%以上であり、光照射開始後200時間以上経過してもその発生速度が変わらず、触媒の劣化が見られなかつた。なお、溶液側ではギ酸の生成が認められた。

#### 比較例 1

二酸化チタン（ルチル）の粉末を真空中で加熱して還元した後、0.6gを乳鉢に入れ、よくすりつぶした後、実施例1及び実施例2と同様にして 20

光の照射を行つたところ、水素の発生が見られなかつた。

#### 比較例 2

ケイ素粉末0.6gを乳鉢に入れ、よくすりつぶした後、実施例1及び実施例2と同様にして光の照射を行つたところ、水素の発生がほとんど見られなかつた。

#### (f) 発明の効果

本発明は以上説明したように、二酸化チタンとケイ素の粉末をエチルアルコールの水溶液に分散させて光を照射することによつて、クリーンな高エネルギー燃料である水素を容易に手に入れられるようにしたものである。本発明の方法は高価な貴金属を使用しないため経済的であり、本発明で用いられる二酸化チタンとケイ素は毒性がないため安全であり、高純度の水素が得られ、バイレックス・ガラスを透過するような低エネルギーの光でも水素が発生することから、太陽エネルギーの有効利用の面からも経済的効果が大きい。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**